第42卷 第4期
2022年8月

桂林电子科技大学学报
Journal of Guilin University of Electronic Technology

Vol. 42, No. 4
Aug. 2022

Sn掺杂ZrCoBi基Half-Heusler化合物的合成与热电性能研究

葛 超[1]，周 刚[1,2]，刘赵一[1]

(1. 桂林电子科技大学 材料科学与工程学院，广西 桂林 541004；
2. 桂林电子科技大学 广西电子信息材料构效关系重点实验室，广西 桂林 541004)

摘 要：为了研究Sn掺杂对ZrCoBi化合物的结构和热电性能的影响，采用感应熔炼结合放电等离子烧结制备了不同掺杂浓度的 $ZrCoBi_{1-x}Sn_x$ (x=0，0.05，0.10，0.15，0.20，0.25)系列样品，并对其物相结构和热电性能进行了测试和分析。实验结果表明，合成的ZrCoBi基化合物均为标准的Half-Heusler相，Sn在ZrCoBi基体中的最大固溶度为20%。在相同温度下，随着Bi位Sn掺杂浓度的增加，电导率增大，塞贝克系数先增后减，ZT 值不断增大。通过Sn/Bi的取代，$ZrCoBi_{1-x}Sn_x$ 的热导率有了明显的降低，在730 K附近，$ZrCoBi_{0.80}Sn_{0.20}$ 样品的热导率达到最低值为2.56 W·cm^{-1}·K^{-1}。由于功率因子的增大及热导率的减小，在730 K附近，ZT 值由未掺杂的ZrCoBi样品的0.39增至最大为 $ZrCoBi_{0.20}Sn_{0.80}$ 样品的1.02。Sn的掺杂引入了受主杂质，优化了载流子浓度，提高了电导率和功率因子。同时由于Sn、Bi原子间的尺寸与质量差异，增强了点缺陷散射作用，进一步降低了热导率，从而整体上提高了 ZT 值，改善了热电性能。

关键词：ZrCoBi；Half-Heusler化合物；Sn掺杂；合成方法；热电性能

中图分类号：TB34 **文献标志码**：A **文章编号**：1673-808X(2022)04-0291-06

Synthesis and thermoelectric properties of Sn-doped ZrCoBi-based Half-Heusler compounds

GE Chao[1], ZHOU Gang[1,2], LIU Zhaoyi[1]

(1. School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China;
2. Guangxi Key Laboratory of Structure-Activity Relationship for Electronic Information Materials, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: In order to study the effect of Sn doping on the structure and thermoelectric properties of ZrCoBi compounds, a series of $ZrCoBi_{1-x}Sn_x$ (x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25) samples with different doping concentrations were prepared by induction smelting combined with sparking plasma sintering. The phase structure and thermoelectric properties of $ZrCoBi_{1-x}Sn_x$ samples were tested and analyzed. The experimental results show that the synthesized ZrCoBi based compounds are all standard Half-Heusler phase, and the maximum solid solubility of Sn in the ZrCoBi matrix is 20%. At the same temperature, with the increase of Sn doping concentration at the Bi site, the conductivity increases, the Seebeck coefficient increases first and then decreases, and the ZT value increases continuously. By Sn/Bi substitution, the thermal conductivity of $ZrCoBi_{1-x}Sn_x$ is significantly reduced, and the lowest value of the thermal conductivity of $ZrCoBi_{0.80}Sn_{0.20}$ sample is 2.56 W·cm^{-1}·k^{-1} around 730 K. Due to the increase of power factor and the decrease of thermal conductivity, the ZT value increases from 0.39 of the undoped ZrCoBi sample to 1.02 of the maximum $ZrCoBi_{0.20}Sn_{0.80}$ sample around 730 K. Sn doping introduces acceptor impurity, optimizes carrier concentration, and improves conductivity and power factor. At the same time, because of the size and mass difference between Sn and Bi atoms, the point defect scattering is enhanced, and the thermal conductivity is further reduced, thus the ZT value is increased and the thermoelectric properties are improved.

Key words: ZrCoBi; half-heusler compounds; Sn-doped; synthesis method; thermoelectric performance

---

收稿日期：2021-04-22
基金项目：国家自然科学基金(1216040238)
通信作者：周刚(1977—)，男，副教授，博士，研究方向为热电转换材料。E-mail：zhouguet@hotmail.com
引文格式：葛超，周刚，刘赵一. Sn掺杂ZrCoBi基Half-Heusler化合物的合成与热电性能研究[J]. 桂林电子科技大学学报，2022，42(4)：291-296.

近年来，随着化石燃料能源的大规模利用，人类正面临着全球性的能源危机和环境问题。发展可靠的可再生能源技术成为 21 世纪人类应对能源危机、实现经济可持续发展的必然选择。热电材料可以实现电能与热能之间的直接转换[1]，在固态冷却、热泵和余热回收等领域具有巨大的应用潜力和广阔的应用前景。一般来说，热电材料的效率是由无量纲的性能指标（热电优值 ZT）决定的。$ZT=S^2\sigma T/(\kappa_e+\kappa_L)$，其中 σ 为电导率，S 为塞贝克系数，$S^2\sigma$ 被定义为功率因子，κ_e 与 κ_L 分别为材料的电子热导率和晶格热导率[2-3]。增大功率因子或降低热导率均可提高热电材料的 ZT 值。然而 S、σ、κ_e 和 κ_L 之间复杂的耦合关系，使得很难通过单独调控其中一个参数而达到提高 ZT 值的目的。人们通过全尺度声子散射[4-6]、纳米复合[7-8]和能带工程[9]等策略，对热电材料的 ZT 值进行了优化。具有立方 MgAgAs 结构（空间群为 F-43 m）的 Half-Heusler 化合物因其优异的热电性能、较高的机械强度和良好的热稳定性等优点而引起了广泛的关注[5]。Half-Heusler 化合物具有 18 个价电子，如（Hf，Ti，Zr）CoSb 和（Hf，Zr，Ti）NiSn，由于它们的高态密度和窄带隙而具有优良的热电性能[10]。Half-Heusler 化合物的关键性问题之一是其相对较高的热导率[11]。为了提高 Half-Heusler 合金的 ZT 值，人们在提高功率因子和降低热导率方面进行了大量的研究[12-23]。

Zhu 等[13]发现 ZrCoBi 基 Half-Heusler 化合物同时具有高能带简并度（$N_v=10$）和低平均声速（$v_m=2\,800\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}$），因而拥有高功率因子 $40\ \mu\mathrm{W\cdot cm^{-1}\cdot K^{-2}}$ 和低晶格热导率 $1.6\ \mathrm{W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}}$，并在 973 K 时 ZT 达到了最大值 1.42，由这种热电材料组成的器件在 500 K 的温差下获得了 9%的高热电转换效率，并具有良好的热稳定性。但相对于其他热电材料而言，Half-Heusler 本征高的热导率使得其 ZT 值相对较低，使其应用受到较大的限制[14]。常用的制备 Half-Heusler 化合物的方法有热压法[5]、水热法[7]、固相反应法[8]、高温熔融法[15]、自蔓延燃烧合成法[16]等。但以上方法在制样周期、生产成本、样品纯度等方面均存在一定的局限性。为了快速获得具有纯相且致密程度较高的块体材料，结合以上方法，采用感应加热结合放电等离子烧结技术制备出了一系列 ZrCoBi 基样品。在 Bi 位进行不同含量的 Sn 掺杂，通过优化载流子浓度提高功率因子，引入杂质缺陷、高能球磨细化晶粒来增大声子散射，从而降低晶格热导率，提高热电性能。

1 实验

1.1 材料制备

采用真空感应熔炼，行星式球磨及放电等离子烧结法制备不同掺杂浓度的 $ZrCoBi_{1-x}Sn_x$（$x=0$，0.05，0.10，0.15，0.20，0.25）系列 Half-Heusler 试样。首先按照上述化学计量比对 Zr（99.95%），Co（99.95%），Bi（99.99%），Sn（99.999%）进行准确称量，然后将称量好的原料混合倒入石英玻璃管中进行真空封装，再将石英管放入中频感应炉中进行熔炼，至少熔炼 3 次以保证铸锭的成分均匀。由于 Bi 具有较高的蒸汽压，在配料时多添加了 5%的 Bi，以弥补熔炼过程中的损耗。得到的锭块经玛瑙研钵粗磨后倒入不锈钢球磨罐中，利用 QM-3B 行星式振动球磨机对粉末样品进行球磨处理 12 h 后，将粉末倒入石墨模具中，采用 SPS 烧结获得厚度为直径为 15 mm，厚度 4～6 mm 的块体样品。其中烧结条件：温度为 1 173～1 223 K，压力为 65 MPa，保温时间为 5 min，真空度为 4.6×10^{-3} Pa。将块状样品放入箱式电阻炉中进行退火，其中升降温速率为 2 ℃/min，退火温度为 800 ℃，退火时间为 7 d。

1.2 材料表征和测试

采用 X 射线衍射（XRD，Empyrean PIXcel 3D）和场发射扫描电子显微镜（FE-SEM，Quanta 450 FEG）对 $ZrCoBi_{1-x}Sn_x$ 的物相结构和微观形貌进行了表征。用 ZEM-3 型仪器（ULVAC-RIKO，Yokohama，Japan）测定了 $ZrCoBi_{1-x}Sn_x$ 样品在氦气氛围下的电输运特性，包括塞贝克系数（S）和电导率（σ）。$ZrCoBi_{1-x}Sn_x$ 总的热导率可通过 $\kappa=DdC_p$ 计算获得，其中 D 为热扩散系数，d 为密度，C_p 为比热容。D 可以通过激光闪烁仪（LFA-467HT Hyperflash）在氩气氛围下测得。比热容可采用差式扫描量热仪（DSC404，Netzsch）获得，密度由阿基米德法测定。采用霍尔效应系统对 $ZrCoBi_{1-x}Sn_x$ 样品在 -0.5T～0.5T 不同磁场下的室温霍尔系数进行了测量。根据 $n=1/(eR_H)$ 和 $\mu_H=\sigma R_H$ 分别计算载流子浓度 n 和霍尔迁移率 μ_H，其中 e 为电子电荷。

2 结果与讨论

2.1 材料结构分析

将表面抛光后的圆片状样品进行 XRD 检测，其 X 射线衍射图谱如图 1 所示。所有样品都可以标定

为 Half-Heusler 相(PDF♯51-1225),在检测的范围内没有杂相。样品的晶格常数如表 1 所示,晶格常数是根据 XRD 衍射结果计算所得。由表 1 可知,随着 Sn 含量的增加,所有样品的晶格常数逐渐减小,这是由于 Sn 的原子半径比 Bi 的原子半径小,分别为 0.172、0.153 nm,从而引起了 ZrCoBi 基体的晶格畸变。未掺杂的 ZrCoBi 晶格常数为 0.617 9 nm,与文献[12]报道的结果相吻合。除 $ZrCoBi_{0.80}Sn_{0.20}$ 样品的相对密度稍低外,其他样品的相对密度均在 91%以上,表明放电等离子烧结制得的样品均具有高致密度。

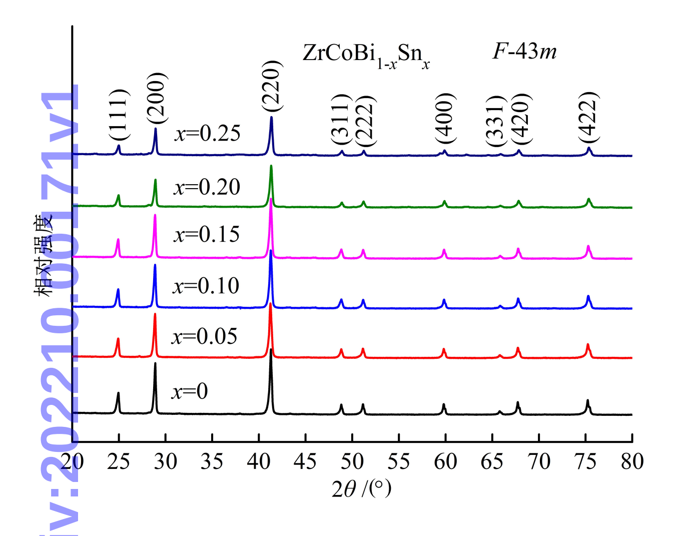


图 1 $ZrCoBi_{1-x}Sn_x$ 样品的 XRD 图谱

表 1 $ZrCoBi_{1-x}Sn_x$ 样品的晶格常数和密度

名义成分	晶格常数/nm	理论密度/($g \cdot cm^{-3}$)	实际密度/($g \cdot cm^{-3}$)	相对密度/%
ZrCoBi	0.617 9	9.919 3	9.678 1	97.6
$ZrCoBi_{0.95}Sn_{0.05}$	0.617 4	9.919 9	9.698 3	97.8
$ZrCoBi_{0.90}Sn_{0.10}$	0.617 0	9.920 3	9.343 6	94.2
$ZrCoBi_{0.85}Sn_{0.15}$	0.616 1	9.921 4	9.520 1	95.9
$ZrCoBi_{0.80}Sn_{0.20}$	0.614 9	9.922 7	8.862 2	89.3
$ZrCoBi_{0.75}Sn_{0.25}$	0.614 9	9.923 9	9.033 5	91.0

2.2 电学性能分析

图 2 为不同掺杂浓度 $ZrCoBi_{1-x}Sn_x$ 样品的电导率随温度变化关系。其中,未掺杂的 ZrCoBi 样品的电导率随着温度的升高略有增大趋势,但整体数值相差不大,根据 $\sigma = ne\mu$,这可能是由于温度升高引起载流子浓度增加。其余掺杂样品的电导率随着温度的升高均逐渐减小,这可能是由于温度升高,晶格振动加剧增强了声子—载流子散射作用,使得载流子迁移率减小。此外,从图 2 可看出,电导率随着 Sn 掺杂浓度的增加而单调增大。在 325 K 附近,ZrCoBi 样品的电导率为 0.83×10^3 O hm^{-1} · m^{-1},而 $ZrCoBi_{0.80}Sn_{0.20}$ 样品的电导率为 0.68×10^5 Ohm^{-1}·m^{-1},这可能主要是由于载流子浓度随着掺杂浓度的增加而增加所导致的。

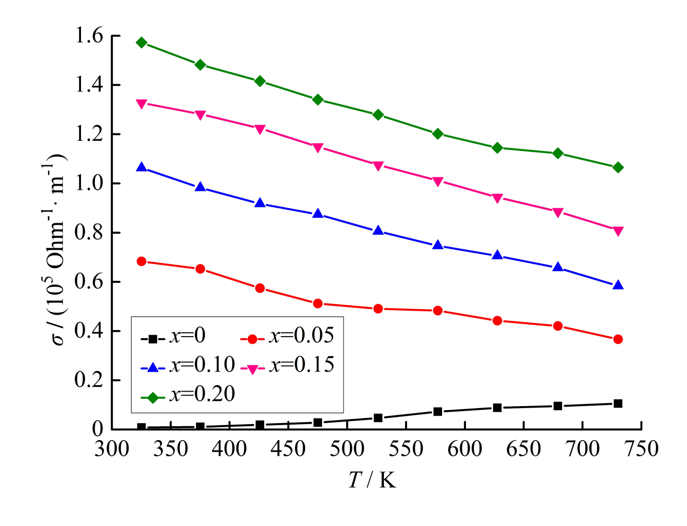


图 2 $ZrCoBi_{1-x}Sn_x$ 样品的电导率随温度变化关系

图 3 为不同掺杂浓度 $ZrCoBi_{1-x}Sn_x$ 样品的塞贝克系数随温度的变化关系。所有样品的塞贝克系数均随着温度的升高呈现单调增大的趋势。此外,在 325 K 附近,ZrCoBi 样品的塞贝克系数为 −72.24 μV · K^{-1},$ZrCoBi_{0.95}Sn_{0.05}$ 样品的塞贝克系数为 180.01 μV·K^{-1}。由此可看出,未掺杂的 ZrCoBi 样品表现出了一种本征的 n 型输运特性(塞贝克系数均为负值),且 Sn 的掺杂成功地将其转变为 p 型;$x=0.05$ 时,样品的塞贝克系数在 730 K 附近达到最大值为 283.79 μV·K^{-1};随着 Sn 浓度继续增加,塞贝克系数逐渐减小,与电导率形成了相反的变化趋势。鉴于塞贝克系数 S 与载流子浓度 n 的负相关关系,这种现象可能是由于载流子浓度的升高所引起的。

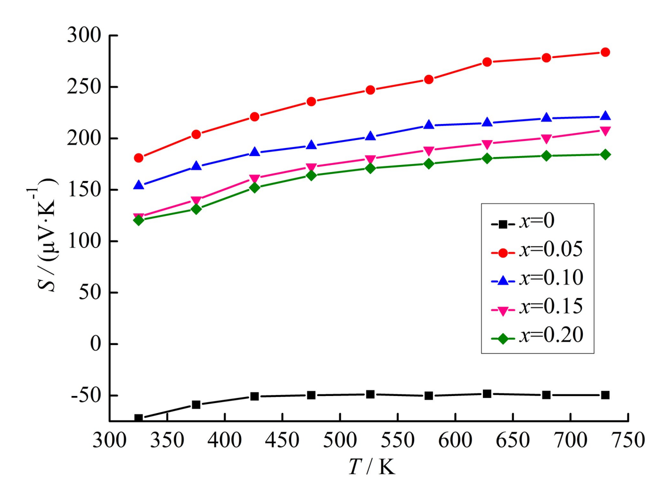


图 3 $ZrCoBi_{1-x}Sn_x$ 样品的塞贝克系数随温度变化关系

图 4 为 $ZrCoBi_{1-x}Sn_x$ 样品的功率因子随温度变化关系。未掺杂的 ZrCoBi 由于较低的电导率和塞贝克系数而具有极低的功率因子，在整个温度区间内的最大值仅为 0.25 $\mu W \cdot K^{-2}$。随着温度的升高，所有样品的功率因子都呈现上升趋势。然而，当温度达到 600 K 附近时，功率因子基本达到峰值，此后呈现下降趋势。这主要是由于电导率和塞贝克系数随着温度表现出相反的变化趋势所导致。在低温段，功率因子随着 Sn 浓度的增加变化程度不太明显。当温度到达 400 K 后，随着 Sn 浓度的增加，功率因子不断增大，在 $x=0.20$ 时，功率因子达到最大值 37.43 $\mu W \cdot K^{-2}$，与文献[13]较接近。

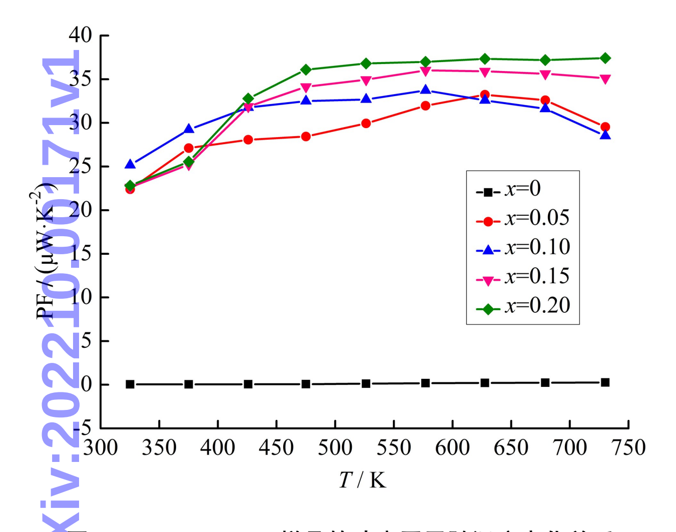


图 4 $ZrCoBi_{1-x}Sn_x$ 样品的功率因子随温度变化关系

2.3 热学性能分析

图 5 为不同掺杂浓度 $ZrCoBi_{1-x}Sn_x$ 样品的热扩散系数。在整个温度区间内，所有样品的热扩散系数随温度的升高而降低，未掺杂的 ZrCoBi 样品的热扩散系数均高于其他掺杂成分的热扩散系数。在 325 K 附近，相比于未掺杂的 ZrCoBi 样品而言，$ZrCoBi_{0.95}Sn_{0.05}$ 样品的热扩散系数降低了 40%以上；在 730 K 附近，$ZrCoBi_{0.80}Sn_{0.20}$ 化合物具有最低热扩散系数 1.28 $mm^2 \cdot s^{-1}$。图 6 为不同掺杂浓度 $ZrCoBi_{1-x}Sn_x$ 样品的比热容随温度变化关系，所有样品的比热容均随着温度的升高而增大。这是由于温度升高，粒子的运动加剧，所容纳的能量增多。在同一温度下，随着 Sn 掺杂浓度的提高，样品的比热容逐渐增大。

图 7 为不同掺杂浓度 $ZrCoBi_{1-x}Sn_x$ 样品的热导率随温度的变化关系。从图 7 可看出，未掺杂的 ZrCoBi 样品的热导率较高，在 325 K 附近约为 8.26 $W \cdot cm^{-1} \cdot K^{-1}$；在整个温度范围内，所有样品的热导

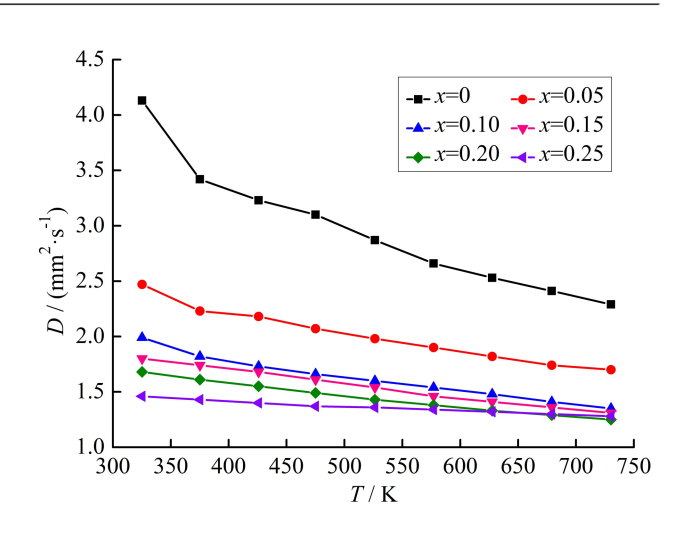


图 5 $ZrCoBi_{1-x}Sn_x$ 样品的热扩散系数随温度变化关系

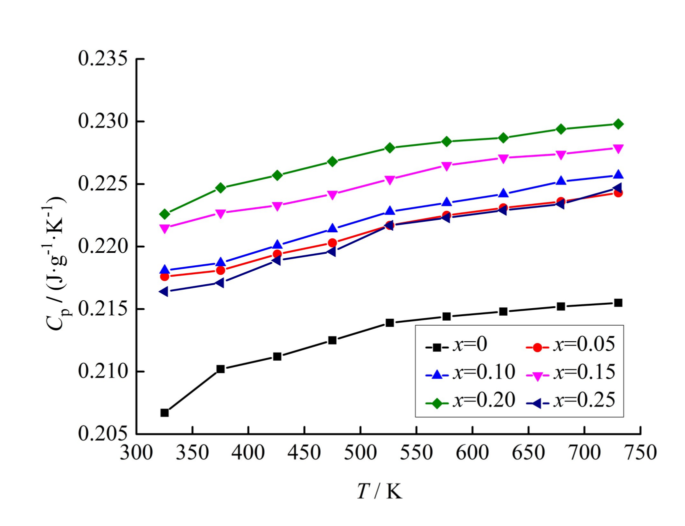


图 6 $ZrCoBi_{1-x}Sn_x$ 样品的比热容随温度变化关系

率均随着温度的升高而减小，与热扩散系数随温度变化的趋势一致，这主要是由于散射作用加强，从而阻碍了传热过程；随着 Sn 浓度的增加，样品的热导率呈现下降的趋势，这可能是由于掺杂引起的杂质散射起主导作用；$x=0.05$ 时，样品的热导率为 5.21 $W \cdot cm^{-1} \cdot K^{-1}$，与文献[13]的值基本一致；与未掺杂样品相比降低了 36.9%；在 730 K，$ZrCoBi_{0.80}Sn_{0.20}$ 样品的热导率达到最低值为 2.56 $W \cdot cm^{-1} \cdot K^{-1}$，与文献[13]比较接近，且其在整个温度范围内的热导率均低于其他样品。

图 8 为不同掺杂浓度的 $ZrCoBi_{1-x}Sn_x$ 样品的 ZT 值随温度的变化关系。整个温区内，所有曲线都随温度逐渐上升。ZrCoBi 化合物在室温时的 ZT 值仅为 0.02，在 730 K 时 ZT 值为 0.39。随着 Sn 浓度的提高，所有样品 ZT 值均呈现上升趋势，除了 $x=0.10$ 处相对有下降趋势，这是功率因子和热导率共同作用的结果。$ZrCoBi_{0.80}Sn_{0.20}$ 化合物在 730 K 附

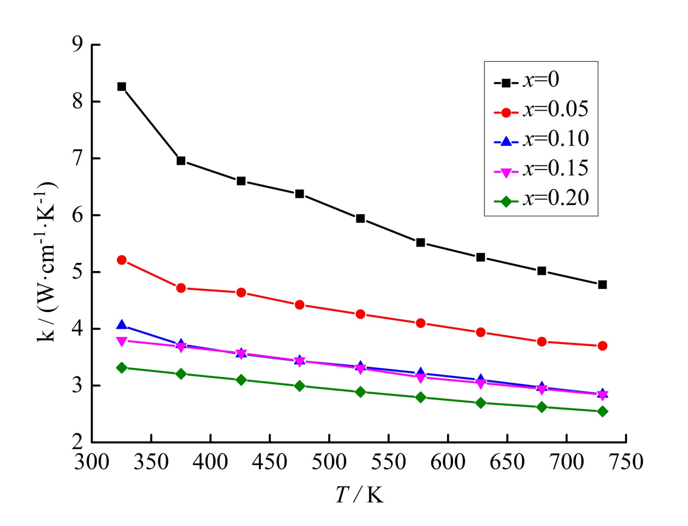


图7 $ZrCoBi_{1-x}Sn_x$ 样品的热导率随温度变化关系

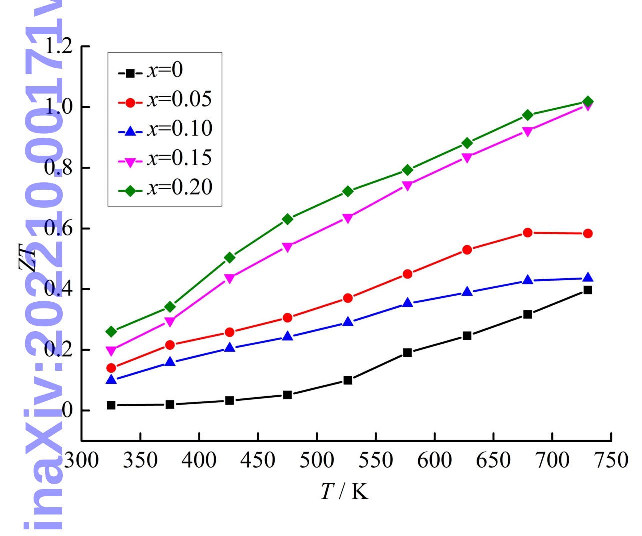


图8 $ZrCoBi_{1-x}Sn_x$ 样品的 ZT 值随温度变化关系

近 ZT 值达到最大为1.02,与文献[13]的值基本一致,相比于基体提高了162%,有了相当可观的提升。

3 结束语

采用感应加热结合放电等离子烧结技术,制备出了一系列 $ZrCoBi_{1-x}Sn_x$ ($x=0,0.05,0.10,0.15,0.20,025$)化合物。通过物相测试发现,制得的系列样品均为标准的Half-Heusler相,Sn在ZrCoBi中的最大固溶度为20%。随着Sn掺杂浓度的增加,电导率增大,塞贝克系数先增后减,热导率减小。由于Sn/Bi的取代,极大地降低了热导率,在730 K附近,$ZrCoBi_{0.80}Sn_{0.20}$ 样品的热导率达到最低值为2.56 $W\cdot cm^{-1}\cdot K^{-1}$。由于功率因子增大及热导率减小,在730 K附近,ZT 值由未掺杂的ZrCoBi样品的0.39增至最大值,为 $ZrCoBi_{0.20}Sn_{0.80}$ 样品的1.02。Sn的掺杂引入了受主杂质,优化了载流子浓度,提高了电导率和功率因子。同时由于Sn、Bi原子间的尺寸与质量差异,造成基体的晶格畸变,增强了合金散射作用,进一步降低了热导率,从而整体上提高了 ZT 值,改善了热电性能。这可为研究Bi基Half-Heusler化合物的合成与热电性能改善提供一定的参考。

参考文献:

[1] DISALVO F J. Thermoelectric cooling and power generation [J]. Science,1999,285(5428):703-706.

[2] TRITT T M. Thermoelectric materials: holey and unholey semiconductors[J]. Science, 1999, 283(5403): 804-805.

[3] 谢涵卉.(Hf, Zr)NiSn基Half-Heusler高效热电合金的结构及输运机制[D]. 杭州:浙江大学,2015:627-759.

[4] BISWAS K, HE J, BLUM I D, et al. High-performance bulk thermoelectrics with all scale hierarchical architectures[J]. Nature,2012,489(7416):414-41 .

[5] POON S J. Recent advances in thermoelectric performance of Half-Heusler compounds[J]. Metals Open Access Metallurgy Journal,2018,8(12):989-998.

[6] MAO Jun, LIU Zihang, REN Zhifeng, et al. Size effect in thermoelectric materials[J]. Nature,2016,1(1):16-28.

[7] SELVAN K V, HASAN M N, MOHAMED ALI M S. State-of the-art reviews and analysis of emerging research findings and achievements of thermoelectric materials over the past years[J]. Journal of Electronic Materials,2018,48(2):745-777.

[8] YAN Xiao, JOAHI G, REN Zhifeng, et al. Enhancedthermo electric figure of merit of p-type Half-Heuslers[J]. Nano Letters,2011,11(2):556-560.

[9] FU Chengguang, BAI Shengqiang, LIU Yintu, et al. Realizing high figure of merit in heavy-band p-type Half-Heuser thermoelectricmaterials[J]. Nature Communications,2015,6 (8144):1-7.

[10] CASPER F, GRAF T, CHADOV S, et al. Half-Heusler comp-ounds: novel materials for energy and spintronic application [J]. Semiconductor Science and Technology,2012,27(6):1315-1322.

[11] MA Hao, YANG Chuanlu, WANG Meishan, et al. Effect of M elements (M=Ti, Zr, Hf) on thermoelectric performance of the Half-Heusler compounds MCoBi[J]. Journal of Physics D: Applied Physics,2019,52(25):101-143.

[12] SNYDER G J, TOBERER E S. Complex thermoelectric mat-erials[J]. Nature Materials,2008,7(2):105-114.

[13] ZHU Hangtian, HE Ran, MAO Jun, et al. Discovery of ZrCo Bi based Half-Heusler with high thermoelectric conversion efficiency [J]. Nature Communications,

2018,9(1):497-505.

[14] ZHAO Huaizhou, SUI Jiehe, TANG Zhongjia, et al. High the-rmoelectric performance of MgAgSb-based materials[J]. Nano Energy,2014,7(3):97-103.

[15] SHAKOURI A. Recent developments in semiconductor the-rmoelectric physics and materials[J]. Annual Review of Materials Research,2011,41(2):399-431.

[16] WANG Heng, PEI Yanzhong, LALONDE A D, et al. Weak electron-phonon coupling contributing to high thermoelectric performance in n-type PbSe[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2012, 109(25):9705-9709.

[17] PEI Yanzhong, LENSCH F J, TOBERER E S, et al. High ther-moelectric performance in PbTe due to large nanoscale Ag_2Te precipitates and La doping[J]. Advanced Functional Materials,2011,21(2):241-249.

[18] SHI Xun, YANG Jiong, SALVADOR J R, et al. Multiple filled skutterudites: high thermoelectric figure of merit through separately optimizing electrical and thermal transports[J]. Journal of the American Chemical Society,2011,133(20):7837-7846.

[19] LU Xu, MORELLI D T, XIA Yi, et al. High performance of thermoelectricity in earth-abundant compounds based on natural miner altetr ahedrites[J]. Advanced Energy Materia-ls, 2013,3(3):342-348.

[20] SHI Xun, YANG Jiong, BAI Shengqiang, et al. On the design of high-efficiency thermoelectric clathrates through a systematic cross-substitution of framework elements[J]. Advanced Functional Materials, 2010, 20(5):755-763.

[21] YING Pingjun, LIU Yintu, FU Chengguang, et al. High perf-ormance α-MgAgSb thermoelectric materials for low temperature power generation[J]. Chemistry of Materials, 2015,27(3):909-913.

[22] LIU Yintu, XIE Hanhui, FU Chengguang, et al. Demonstrati-on of a phonon-glass electron-crystal strategy in (Hf, Zr)NiSn Half-Heusler thermoelectric materials by alloying [J]. Journal of Materials Chemistry A,2015,3(45):716-722.

[23] SURUCU G, Ik M, CANADA A, et al. Investigation of struct-tural, electronic, magnetic and lattice dynamical properties for XcoBi (X=Ti, Zr, Hf) Half-Heusler compounds[J]. Physica B Condensed Matter, 2020, 587(412):146-154.

编辑:张所滨